

**Spirocyclische Verbindungen und ein neuer Weg
in die Tricyclo [5.3.0.0^{2,6}] decan - Reihe**

(Auszug)

Inaugural-Dissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität

Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Wolfgang Merk

aus Nürnberg

Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstr. 1966

1965

1966 M 5

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 24.11.1965

Dekan: Universitätsprofessor Dr. E.Wirth

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. E.Buchta

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H.J.Bestmann

Sonderdrucke aus: Liebigs Ann. Chem. 694, 1-8 (1966)
Liebigs Ann. Chem. 695, 34-41 (1966)

Sonderdruck aus

JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

Liebigs Ann. Chem. **694**, 1–8 (1966)

Spirocyclische Verbindungen, VIII

**Symmetrische, nur aus Cyclobutan-Ringen bestehende Oligo-
und Polyspirane**

von *Emil Buchta* und *Wolfgang Merk*

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Verlag Chemie · GmbH · Weinheim/Bergstr.



Spirocyclische Verbindungen, VIII¹⁾

Symmetrische, nur aus Cyclobutan-Ringen bestehende Oligo- und Polyspirane²⁾

von *Emil Buchta**) und *Wolfgang Merk*³⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Eingegangen am 26. November 1965

Pentaerythrit-tetratosylat (1) setzt sich mit Natrium-malonsäurediäthylester in 63-proz. Ausbeute zu Spiro[3.3]heptan-tetracarbonsäure-(2.2.6.6)-tetraäthylester (**2a**) um. Durch Abwandlung der *gem*.-Bis-äthoxycarbonyl-Gruppen werden die Derivate **2b–h** erhalten, von denen das Tosylat **2e** mit Natrium-malonsäurediäthylester den Tetraester **3a** liefert. Die analoge Reaktionsfolge bringt nacheinander ein Pentaspiran (6 Cyclobutan-Ringe) (**4a–e**), ein Heptaspiran (8 Cyclobutan-Ringe) (**5a–e**) und schließlich ein Nonaspiran (10 Cyclobutan-Ringe) (**6a–c**) mit jeweils anfangs- und endständiger *gem*.-Bis-äthoxycarbonyl-, *gem*.-Bis-hydroxymethyl- und *gem*.-Bis-tosyloxymethyl-Gruppe. Das Säurechlorid **2h** gibt beim Kochen mit Triäthylamin in absol. Benzol den aus 5 Cyclobutan-Ringen bestehenden Dioxo-dicarbon-säure-dimethylester **7**.

In der I. Mitteilung berichteten *Buchta* und *Geibel*⁴⁾ über die Darstellung von Spiro[3.3]-heptan- und Dispiro[3.1.3.1]decan-(2.2.)-Derivaten. Später beschrieben die gleichen Autoren⁵⁾ die Darstellung eines Homologen mit 5 Cyclobutan-Ringen. Hierzu wird Spiro[3.3]heptan-carbonsäure-(2)-chlorid⁶⁾ in absol. Benzol mit Triäthylamin gekocht und aus dem gebildeten

*) Herrn Professor Dr., Dr. h. c. mult. *C. Wurster* zum 65. Geburtstag gewidmet.

1) VII. Mitteilung: *E. Buchta* und *M. Fischer*, Chem. Ber. **99**, 1509 (1966).

2) Vorläufige Mitt.: *E. Buchta* und *W. Merk*, Naturwissenschaften **50**, 441 (1963).

3) Teil der Diplomarbeit bzw. Dissertation *W. Merk*, Univ. Erlangen-Nürnberg 1963 bzw. 1965; vgl. Vorträge von *E. Buchta* auf der Chemiedozenten-Tagung in Greifswald am 24. 4. 1963 und im Institut für Organische Chemie der Techn. Hochschule Bukarest am 16. 9. 1963.

4) *E. Buchta* und *K. Geibel*, Liebigs Ann. Chem. **648**, 36 (1961).

5) *E. Buchta* und *K. Geibel*, Liebigs Ann. Chem. **678**, 53 (1964).

6) Diplomarbeit *S. Billenstein*, Univ. Erlangen-Nürnberg 1962; *E. Buchta* und *S. Billenstein*, Liebigs Ann. Chem. **685**, 74 (1965), und zwar S. 80.

7.15-Dioxo-tetraspiro[3.1.1.1.3.1.1.1]hexadecan mit Dithioäthylenglykol und BF_3 -Ätherat die Tetrathia-Verbindung hergestellt, die mit Raney-Nickel zum Kohlenwasserstoff entschwefelt wird.

In der vorliegenden Arbeit zeigen wir, daß das früher⁴⁾ angewandte Verfahren auch zur Darstellung von Oligo- und Polyspiranen, die nur aus Cyclobutan-Ringen bestehen, brauchbar ist. Der Aufbau geschieht von der Mitte des Moleküls aus; Ausgangsstoff ist das leicht darstellbare Pentaerythrit-tetratosylat (**1**).

Geibel⁷⁾ erhielt durch 12stdg. Kochen von **1** mit Natrium-malonsäurediäthylester in absol. Xylol den Spiro[3.3]heptan-tetracarbonsäure-(2.2.6.6)-tetraäthylester (**2a**) in guter Ausbeute. Die Spiro[3.3]heptan-dicarbonsäure-(2.6) (**2c**) stellte Fecht⁸⁾ schon 1907 dar, indem er den aus Pentaerythrit-tetrabromid mit Natrium-malonsäuredimethylester in Amylalkohol in geringer Ausbeute gewonnenen Tetramethylester (**2a**, $\text{R}_{1-3} = \text{CO}_2\text{CH}_3$) zur Tetracarbonsäure **2b** verseifte und diese decarboxylierte. Durch Verwendung von Natrium-malonsäurediäthylester konnten Backer und Schurink⁹⁾ die Ausbeute an durch Umesterung gebildetem Tetraamylester verbessern. Dessen Reindarstellung gelang Rice und Grogan¹⁰⁾, die auch die LiAlH_4 -Reduktion in Äther zum 2.2.6.6-Tetra-hydroxymethyl-spiro[3.3]heptan (**2d**) beschreiben.

Die Reduktion von **2a** mit LiAlH_4 zu **2d** führten wir in Tetrahydrofuran durch, denn in Äther entstand im Gegensatz zu dem beim Tetraamylester¹⁰⁾ erzielten Ergebnis nur ein rotes Harz. Das aus Äthanol in farblosen Blättchen anfallende **2d** schmilzt bei $187-188^\circ$ in Übereinstimmung mit Rice und Grogan¹⁰⁾; unsere Ausbeute liegt um 10% höher.

2d liefert mit *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin das Tetratosylat **2e**, das analog **1** mit Natrium-malonsäurediäthylester zum Trispiro[3.1.1.3.1.1]tridecan-tetracarbonsäure-(2.2.10.10)-tetraäthylester (**3a**) umgesetzt wurde. Durch Verseifung erhielten wir die Tetracarbonsäure **3b**, die beim Umkristallisieren teilweise CO_2 abspaltet und deshalb als Rohprodukt zur Dicarbonsäure **3c** decarboxyliert wurde.

3a reduzierten wir in Tetrahydrofuran mit LiAlH_4 zum 2.2.10.10-Tetra-hydroxymethyl-trispiro[3.1.1.3.1.1]tridecan (**3d**) und verwandelten es in das Tetratosylat **3e**, das wir mit Natrium-malonsäurediäthylester zum Pentaspiro[3.1.1.1.3.1.1.1.1]nonadecan-tetracarbonsäure-(2.2.14.14)-tetraäthylester (**4a**) kondensierten. Der Tetracarbonsäureester **4a** zersetzt sich partiell beim Versuch, ihn durch Destillation zu reinigen. Durch Säulenchromatographie an neutralem Al_2O_3 konnten wir **4a** von Verunreinigungen teilweise befreien. Die Verseifung ergab die Tetracarbonsäure **4b**, die sich beim Umkristallisieren wie **3b** verhielt und deshalb ebenfalls als Rohprodukt für die Decarboxylierung zur Dicarbonsäure **4c** eingesetzt wurde.

Durch LiAlH_4 -Reduktion des rohen **4a** in Tetrahydrofuran erhielten wir das 2.2.14.14-Tetra-hydroxymethyl-pentaspiro[3.1.1.1.3.1.1.1.1]nonadecan (**4d**), das mit *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin das Tetratosylat **4e** ergab. Daraus wurde mit Na-

7) Diplomarbeit K. Geibel, Univ. Erlangen-Nürnberg 1961.

8) H. Fecht, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3883 (1907).

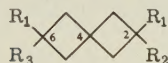
9) H. J. Backer und H. B. J. Schurink, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **50**, 921 (1931).

10) L. M. Rice und Ch. H. Grogan, J. org. Chemistry **26**, 54 (1961).

trium-malonsäurediäthylester Heptaspiro[3.1.1.1.1.1.3.1.1.1.1.1.1]pentacosan-tetracarbonsäure-(2.2.18.18)-tetraäthylester (**5a**) gebildet, den wir nicht mehr destillieren konnten und deswegen, analog **4a**, durch Säulenchromatographie teilweise reinigen. Dieses Produkt verseiften wir zur Tetracarbonsäure **5b**, die wir im Rohzustand zur Dicarbonsäure **5c** decarboxylierten.



1: R = CH₂OTos



2a: R₁₋₃ = CO₂C₂H₅

b: R₁₋₃ = CO₂H

c: R₁ = H, R₂ = R₃ = CO₂H

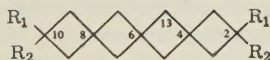
d: R₁₋₃ = CH₂OH

e: R₁₋₃ = CH₂OTos

f: R₁ = H, R₂ = R₃ = CO₂CH₃

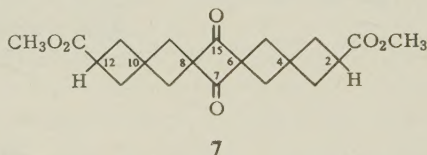
g: R₁ = H, R₂ = CO₂CH₃, R₃ = CO₂H

h: R₁ = H, R₂ = CO₂CH₃, R₃ = COCl



Schließlich reduzierten wir das rohe **5a** mit LiAlH_4 in Tetrahydrofuran zum 2.2.18.18-Tetra-hydroxymethyl-heptaspiro[3.1.1.1.1.1.3.1.1.1.1.1.1]pentacosan (**5d**), das nach der Tosylierung zu **5e** wiederum mit Natrium-malonsäurediäthylester zum Nonaspiro[3.1]hentriacontan-tetracarbonsäure-(2.2.22.-22)-tetraäthylester (**6a**) kondensiert wurde. Für die LiAlH_4 -Reduktion wurde auch hier das Rohprodukt verwendet. Das erhaltene Tetrol **6b** wurde mit *p*-Toluolsulfochlorid zum Tetratosylat **6c** verestert.

Die Überführung des Spiro[3.3]heptan-dicarbonsäure-(2.6)-methylester-(2)-chlorids-(6) (**2h**) in den Tetraspiro[3.1.1.1.3.1.1.1]hexadecandion-(7.15)-dicarbonsäure-(2.12)-dimethylester (**7**) erfolgt unter den beim Spiro[3.3]heptan-carbonsäure-(2)-chlorid erwähnten Bedingungen⁵⁾. Zur Darstellung von **2h** wird der Dimethylester **2f**¹¹⁾ halbseitig verseift und die gebildete Estercarbonsäure **2g** mit Thionylchlorid umgesetzt.



Herrn Prof. Dr. A. Steinhöfer, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

*Spiro[3.3]heptan-tetracarbonsäure-(2.2.6.6)-tetraäthylester*⁷⁾ (**2a**). — In einem 1-l-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit CaCl_2 -Rohr) läßt man zu 11 g granuliertem Natrium in 400 ccm absol. Xylol unter Rühren 125 g Malonsäurediäthylester tropfen und kocht anschließend (Bad 155–160°) solange, bis sich die Hauptmenge des gebildeten Natrium-malonsäurediäthylesters gelöst hat. Nun gibt man unter Rühren portionsweise 75.3 g Tetratosylat **1** zu und kocht 12 Stdn. unter Rühren und Rückfluß. Nach dem Erkalten wird das Na-Tosylat mit wenig Wasser gelöst, vom nicht umgesetzten **1** (ca. 24 g) abgesaugt, die Xylolschicht abgetrennt und die wäbr. Phase 2mal mit Xylol ausgeschüttelt. Die vereinigten Xylolphasen werden mit Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Xylol und Malonsäurediäthylester werden i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit der doppelten Menge Äthanol versetzt, wobei sich noch 1.5 g **1** abscheiden. Man saugt ab, entfernt das Äthanol und destilliert i. Vak.; Sdp._{0.03} 163°. Die Redestillation liefert 16 g (63%, bez. auf umgesetztes Tetratosylat **1**) farbloses Öl vom Sdp._{0.01} 137°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (384.4) Ber. C 59.36 H 7.34 Gef. C 59.60 H 7.28

2.2.6.6-Tetra-hydroxymethyl-spiro[3.3]heptan (**2d**). — In einem 1-l-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit CaCl_2 -Rohr) gibt man 20 g gepulvertes LiAlH_4 und

¹¹⁾ H. J. Backer und H. G. Kemper, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **57**, 1249 (1938).

300 ccm absol. Tetrahydrofuran (THF). Dann läßt man unter Rühren 40 g **2a** in 400 ccm absol. THF so zutropfen, daß das Lösungsmittel siedet. Es wird 9 Stdn. unter Rückfluß gekocht, in Eis/Kochsalz gekühlt und nacheinander vorsichtig mit 20 ccm Wasser, 20 ccm 15-proz. Natronlauge und 60 ccm Wasser zersetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit der Mutterlauge 12 Stdn. im Soxhlet extrahiert, das THF abgezogen und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält 17.3 g (77%) farblose Blättchen vom Schmp. 185–186°; weitere 2 mal umkristallisiert Schmp. 187–188° (Lit.¹⁰) 187.5–188.5°).

$C_{11}H_{20}O_4$ (216.3) Ber. C 61.09 H 9.32 Gef. C 60.95 H 9.31

Tetratosylat 2e: In einem 2-l-Dreihalskolben (Thermometer, Rührer und $CaCl_2$ -Rohr) werden 78 g **2d** in 720 ccm trockenem Pyridin gelöst; man kühlt auf 0° ab und gibt unter Rühren portionsweise 340 g *p*-Toluolsulfochlorid zu. Nach 2stdg. Rühren bei 0° wird 12 Stdn. bei Raumtemperatur gehalten, wobei sich Pyridin-hydrochlorid in langen Nadeln abscheidet. Man läßt unter Rühren zu 1 l konz. Salzsäure + 1 kg Eis tropfen, wobei sich **2e** kristallin abscheidet. Man saugt ab, wäscht mit verd. Salzsäure und mit Wasser und kristallisiert aus Propanol um; Ausbeute 278 g (93%). Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmelzen die farblosen, verfilzten Nadeln bei 121–122°.

$C_{39}H_{44}O_{12}S_4$ (833.1) Ber. C 56.22 H 5.33 S 15.40 Gef. C 56.29 H 5.58 S 15.21

Spiro[3.3]heptan-dicarbonsäure-(2.6)-monomethylester (2g). — Zu einer in einem 500-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$ -Rohr) aus 5.1 g Natrium + 110 ccm absol. Methanol bereiteten Na-Methylat-Lösung läßt man unter Rühren 48 g Dimethylester **2f** + 65 ccm absol. Methanol tropfen. Dann wird zum Sieden erhitzt, innerhalb 15 Min. 3.85 ccm Wasser + 17 ccm absol. Methanol zuge tropft und dann 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Anschließend zieht man das Methanol i. Vak. ab, löst in 250 ccm Wasser und schüttelt nicht umgesetztes **2f** mit Äther aus. Nach dem Ansäuern der wäßr. Phase mit konz. Salzsäure extrahiert man 3 mal mit Äther, wäscht die Ätherphase mit Wasser neutral, trocknet über Na_2SO_4 und dampft ab. Der zurückgebliebene ölige Halbester **2g** wird durch portionsweises Versetzen mit heißem Petroläther von der als Nebenprodukt entstandenen Dicarbonsäure **2c** abgetrennt. Nach dem Verdampfen des Petroläthers wird **2g** destilliert. Man erhält ein zähes, farbloses Öl vom Sdp._{0.15} 129–131°, das in der Kälte zu Kristallen vom Schmp. 53–55° erstarrt; Ausbeute 24 g (54%).

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 Gef. C 60.63 H 7.16

Spiro[3.3]heptan-dicarbonsäure-(2.6)-methylester-(2)-chlorid-(6) (2h). — In einem 250-ccm-Kolben (Rückflußkühler und $CaCl_2$ -Rohr) läßt man 26 g **2g** und 100 ccm $SOCl_2$ 1 Stde. stehen und kocht anschließend auf dem Wasserbad 2 Stdn. unter Rückfluß. Das überschüssige $SOCl_2$ wird i. Vak. abgezogen und **2h** destilliert; Ausbeute 26.5 g (93%) farbloses Öl vom Sdp._{0.2} 109°.

$C_{10}H_{13}ClO_3$ (216.7) Ber. C 55.22 H 6.12 Cl 16.38 Gef. C 55.42 H 6.05 Cl 13.80

Die Substanz nimmt beim Abwiegen stark an Gewicht zu; die Dämpfe greifen die Waagschale an.

Trispiro[3.1.1.3.1.1]tridecan-tetracarbonsäure-(2.2.10.10)-tetraäthylester (3a). — 30 g Natrium werden in einem 1-l-Rundkolben in 250 ccm absol. Xylol granuliert und nach dem Erkalten mit weiteren 950 ccm absol. Xylol in einen 2-l-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter

und Rückflußkühler mit CaCl_2 -Rohr) übergeführt. Unter Rühren läßt man 307 g *Malonsäurediäthylester* langsam zutropfen, erhitzt vorsichtig zum Sieden, gibt portionsweise 198 g **2e** zu und kocht 18 Stdn. unter Rückfluß. Die Aufarbeitung geschieht analog **2a**, wobei nur wenig nicht umgesetztes **2e** zurückgewonnen wird. Man erhält 68 g (62%) blaßgelbes Öl; die Redestillation liefert ein zähes, farbloses Öl vom Sdp._{0.01} 176–179°.

$\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_8$ (464.5) Ber. C 64.63 H 7.81 Gef. C 64.80 H 7.83

Trispiro[3.1.1.3.1.1]tridecan-tetracarbonsäure-(2.2.10.10) (3b). — 1.6 g **3a** werden mit 6 g KOH in 50 ccm absol. Äthanol auf dem Wasserbad 1½ Stdn. gekocht. Das ausgeschiedene *Tetrakaliumsalz* von **3b** wird nach dem Erkalten abgesaugt, mit wenig eiskaltem Äthanol gewaschen und in 20 ccm Wasser gelöst. **3b** wird durch Zugabe von 15 ccm konz. Salzsäure ausgefällt und nach Eiskühlung abgesaugt. Beim Umkristallisieren aus 2*n* HCl tritt teilweise Decarboxylierung ein; Ausbeute 1.04 g (86%).

Trispiro[3.1.1.3.1.1]tridecan-dicarbonsäure-(2.10) (3c). — Zur Decarboxylierung gibt man 1.04 g **3b** in ein Reagenzglas und erhitzt im Ölbad 5 Min. auf 225–230°. Nach Beendigung der CO_2 -Entwicklung läßt man abkühlen und kristallisiert aus 40-proz. Essigsäure um. Farblose Nadeln vom Schmp. 156–158°; Ausbeute 0.4 g (44%, bez. auf **3a**).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (264.3) Ber. C 68.16 H 7.63 Gef. C 68.75 H 7.61

2.2.10.10-Tetra-hydroxymethyl-trispiro[3.1.1.3.1.1]tridecan (3d). — In einen 1-l-Dreihalskolben gibt man, analog der Darstellung von **2d**, 20 g gepulvertes LiAlH_4 sowie 320 ccm absol. THF und tropft 44 g **3a** in 400 ccm absol. THF zu. Nach dem Zersetzen mit Wasser, 15-proz. Natronlauge und Wasser wird aufgearbeitet. Aus 75-proz. Methanol erhält man 20 g (85%) farblose Blättchen, deren Schmelzpunkt nach weiterem mehrmaligem Umkristallisieren auf 224–225.5° steigt.

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (296.4) Ber. C 68.89 H 9.52 Gef. C 68.64 H 9.68

Tetratosylat 3e: Analog **2e** werden 44 g **3d** in 350 ccm absol. Pyridin gelöst, mit 127 g *p*-Toluolsulfonchlorid portionsweise versetzt und weiterverarbeitet. Das rohe Tetratosylat **3e** (schmierig) wird beim Umkristallisieren aus Methanol kristallin. Man kristallisiert noch aus Methanol um und erhält 117 g (87%) farblose Nadeln vom Schmp. 110.5–111.5°.

$\text{C}_{45}\text{H}_{52}\text{O}_{12}\text{S}_4$ (913.3) Ber. C 59.18 H 5.75 S 14.05 Gef. C 59.65 H 5.62 S 13.95

Pentaspiro[3.1.1.1.3.1.1.1.1.1.1]nonadecan-tetracarbonsäure-(2.2.14.14)-tetraäthylester(4a). — 14 g granuliertes Natrium werden analog der Darstellung von **2a** mit 520 ccm absol. Xylol versetzt und mit 162 g *Malonsäurediäthylester* umgesetzt. Dann fügt man 87 g **3e** zu. Nach 18stdg. Kochen wird das Xylol i. Vak. abgezogen, der restliche Malonester durch Destillation i. Hochvak. entfernt und der Rückstand mit 250 ccm Essigester versetzt. Das in geringer Menge ausgefallene, nicht umgesetzte **3e** wird abgesaugt und die Lösung auf eine Säule mit 200 g neutralem Al_2O_3 (Woelm, Akt.-St. 4) gebracht. Eluiert wird mit Essigester bis zum farblosen Ablauf. Nach dem Abziehen des Essigesters erhält man 45 g *Rohprodukt*, das für die Weiterverarbeitung genügend rein ist.

Da die Destillation verlustreich ist, wird zur Analyse nur eine kleine Menge destilliert. Gelbe Flüssigkeit vom Sdp._{0.01} 221–226°; die Redestillation liefert ein fast farbloses, zähes Öl vom Sdp._{0.01} 215°.

$\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{O}_8$ (544.7) Ber. C 68.36 H 8.14 Gef. C 68.58 H 8.17

Pentaspiro[3.1.1.1.1.3.1.1.1.1]nonadecan-tetracarbonsäure-(2.2.14.14) (4b). — 1.7 g **4a** werden mit 5 g KOH in 50 ccm absol. Äthanol 1½ Stdn. gekocht. Das ausgeschiedene *Tetrakaliumsalz* von **4b** wird abgesaugt und in 20 ccm Wasser gelöst. Man fällt **4b** mit 10 ccm konz. Salzsäure. Beim Umkristallisieren aus Wasser/2*n* HCl (10 : 1) decarboxyliert die Tetracarbonsäure teilweise; Ausbeute 1 g (64%, bez. auf **3e**).

Pentaspiro[3.1.1.1.1.3.1.1.1.1]nonadecan-dicarbonsäure-(2.14) (4c). — Zur Decarboxylierung erhitzt man 1 g **4b** im Ölbad 10 Min. auf 200–210°. Nach beendeter CO₂-Entwicklung löst man in Methanol, kocht mit Tierkohle auf, filtriert und fällt **4c** mit Wasser aus. Man kühlt gut mit Eis, saugt ab und kristallisiert mehrmals aus 60-proz. Essigsäure um; farblose Blättchen vom Schmp. 196–202°. Ausbeute 0.4 g (31%, bez. auf **3e**).

C₂₁H₂₈O₄ (344.4) Ber. C 73.22 H 8.19 Gef. C 73.28 H 8.25

2.2.14.14-Tetra-hydroxymethyl-pentaspiro[3.1.1.1.1.3.1.1.1.1]nonadecan (4d). — Analog der Darstellung von **2d** tropft man zu 20 g gepulvertem LiAlH₄ in 400 ccm absol. THF 45 g **4a** in 450 ccm absol. THF. Aus Methanol erhält man 19 g (53%, bez. auf **3e**) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 259–262°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 262–264° (unter Braunfärbung).

C₂₃H₃₆O₄ (376.5) Ber. C 75.36 H 9.64 Gef. C 75.30 H 9.27

Tetratosylat 4e: Analog **2e** werden 18 g **4d** in 200 ccm trockenem Pyridin gelöst, portionsweise mit 40.5 g *p*-Toluolsulfochlorid versetzt und weiterverarbeitet. Aus Propanol 34 g (72%) farblose Kristalle vom Schmp. 134–135° (Zers.).

C₅₁H₆₀O₁₂S₄ (993.4) Ber. C 61.66 H 6.10 S 12.91 Gef. C 61.76 H 6.17 S 12.69

Heptaspiro[3.1.1.1.1.1.3.1.1.1.1.1.1]pentacosan-tetracarbonsäure-(2.2.18.18)-tetraäthylester (5a). — 2.75 g granuliertes Natrium werden analog der Darstellung von **2a** mit 250 ccm absol. Xylol versetzt und mit 32 g Malonsäurediäthylester umgesetzt. Dann werden 25 g **4e** zugegeben. Zur Reinigung wird in 100 ccm Essigester gelöst, auf eine Säule mit 80 g neutralem Al₂O₃ (Woelm, Akt.-St. 4) gebracht und mit Essigester bis zum farblosen Ablauf eluiert. Das Rohprodukt konnte nicht destilliert werden und kristallisierte nicht; Ausbeute 15.5 g.

Heptaspiro[3.1.1.1.1.1.3.1.1.1.1.1.1]pentacocan-tetracarbonsäure-(2.2.18.18) (5b). — 1.3 g rohes **5a** werden mit 4 g KOH in 30 ccm absol. Äthanol durch 1½ stdg. Kochen verseift und analog **3b** weiterverarbeitet. Das Rohprodukt ließ sich nicht umkristallisieren; Ausbeute 0.9 g (88%, bez. auf **4e**).

Heptaspiro[3.1.1.1.1.1.3.1.1.1.1.1.1]pentacosan-dicarbonsäure-(2.18) (5c). — 0.9 g **5b** werden in einem Reagenzglas 10 Min. bei 230–235° (Bad) gehalten. Die Aufarbeitung geschieht analog **4c**. Anschließend wird mehrmals aus 70-proz. Essigsäure umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 179–192°. Ausbeute 0.2 g (22%, bez. auf **4e**).

C₂₇H₃₆O₄ (424.6) Ber. C 76.38 H 8.55 Gef. C 76.13 H 8.65

2.2.18.18-Tetra-hydroxymethyl-heptaspiro[3.1.1.1.1.1.3.1.1.1.1.1.1]pentacosan (5d). — Analog der Darstellung von **2d** läßt man zu 7 g gepulvertem LiAlH₄ in 120 ccm absol. THF 15.5 g **5a** in 300 ccm absol. THF zutropfen. Man läßt 12 Stdn. reagieren, arbeitet auf und kristallisiert aus Äthanol um; 5 g (44%, bez. auf **4e**) gelbe Kristalle vom Schmp. 268–272°.

die nach weiterem 3maligem Umkristallisieren farblose Blättchen vom Schmp. 272—274° (unter Braunfärbung) liefern.

$C_{29}H_{44}O_4$ (456.6) Ber. C 76.27 H 9.71 Gef. C 76.67 H 9.92

Tetratosylat 5e: Analog **2e** werden 5 g **5d** in 90 ccm trockenem *Pyridin* gelöst, portionsweise mit 10 g *p-Toluolsulfochlorid* versetzt und weiterverarbeitet. Man kristallisiert mehrmals aus Propanol um und erhält 8.5 g (72%) farblose Nadeln vom Schmp. 129—132°.

$C_{57}H_{68}O_{12}S_4$ (1073.5) Ber. C 63.77 H 6.40 S 11.95 Gef. C 63.98 H 6.48 S 11.49

Nonaspiro [3.1.1.1.1.1.1.1.3.1.1.1.1.1.1.1.1] *hentriacontan-tetracarbonsäure-(2.2.22.22)-tetraäthylester (6a)*. — 1 g granuliertes *Natrium* wird analog der Darstellung von **2a** mit 90 ccm absol. Xylol versetzt und mit 11 g *Malonsäurediäthylester* umgesetzt. Dann fügt man 9 g **5e** zu. Nach 9stdg. Kochen wird aufgearbeitet: 5.5 g Rohprodukt.

2.2.22.22-Tetra-hydroxymethyl-nonaspiro [3.1.1.1.1.1.1.1.3.1.1.1.1.1.1.1.1] *hentriacontan (6b)*. Analog der Darstellung von **2d** läßt man zu 2 g gepulvertem $LiAlH_4$ in 30 ccm absol. THF 3 g **6a** (Rohprodukt, in 70 ccm absol. THF tropfen und kocht 18 Stdn. unter Rückfluß. Nach Aufarbeitung wird mehrmals aus Äthanol umkristallisiert, wobei man 1.01 g (41%, bez. auf **5e**) farblose Kristalle vom Schmp. 270—275° (Zers.) erhält.

$C_{35}H_{52}O_4$ (536.8) Ber. C 78.31 H 9.77 Gef. C 78.21 H 9.80

Tetratosylat 6c: 0.875 g **6b** werden in 20 ccm trockenem *Pyridin* gelöst und analog der Darstellung von **2e** mit 1.6 g *p-Toluolsulfochlorid* versetzt und weiterverarbeitet. Aus Propanol farblose Kristalle vom Schmp. 127—131° (Zers.); Ausbeute 0.9 g (48%).

$C_{63}H_{76}O_{12}S_4$ (1153.4) Ber. C 65.59 H 6.65 S 11.10 Gef. C 65.81 H 6.72 S 10.61

Tetraspiro [3.1.1.3.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1.1] *hexadecandion-(7.15)-dicarbonsäure-(2.12)-dimethylester (7)*. — In einem 250-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$ -Rohr) tropft man zu 29 g **2h** in 50 ccm absol. Benzol unter N_2 26 ccm reines *Triäthylamin* in 100 ccm absol. Benzol langsam zu; dann kocht man noch 4 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wird das abgeschiedene Triäthylamin-hydrochlorid abgesaugt und mehrmals mit Benzol gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit 2*n* HCl und anschließend mit Wasser geschüttelt, die Benzolphase wird abgetrennt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Man erhält 12 g (50%) gelbliches Öl vom Sdp._{0.01} 180°, das bei Raumtemperatur erstarrt und nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther farblose Blättchen vom Schmp. 87—89° bildet.

$C_{20}H_{24}O_6$ (360.4) Ber. C 66.65 H 6.71 Gef. C 66.52 H 6.51 Mol.-Gew. 381.5

Dioxim: 0.25 g **7** werden mit 0.25 g *Hydroxylamin-hydrochlorid* in 5 ccm *Pyridin*/absol. Äthanol (1:1) im Wasserbad 2 Stdn. gekocht. Nach Abdampfen wird mit 3 ccm Wasser verrührt. Man saugt ab und kristallisiert aus Propanol mehrmals um; Ausbeute 0.135 g (50%) farblose Kristalle vom Schmp. 180—182°.

$C_{20}H_{26}N_2O_6$ (390.4) Ber. C 61.52 H 6.71 N 7.18 Gef. C 61.58 H 6.83 N 7.42

[206/65]

Sonderdruck aus

J U S T U S L I E B I G S A N N A L E N D E R C H E M I E

Liebigs Ann. Chem. **695**, 34–41 (1966)

Spirocyclische Verbindungen, IX

**1'.5'-Di-tosyloxymethyl-spiro(cyclohexan-1.6'-[3]oxabicyclo-
[3.1.0]hexan) und 1.1-Diisopropenyl-cyclopentan**

von *Emil Buchta* und *Wolfgang Merk*

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Verlag Chemie • GmbH • Weinheim/Bergstr.

Spirocyclische Verbindungen, IX¹⁾

1'.5'-Di-tosyloxymethyl-spiro(cyclohexan-1.6'-[3]oxabicyclo-[3.1.0]hexan) und 1.1-Diisopropenyl-cyclopentan

von Emil Buchta^{*)} und Wolfgang Merk²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Eingegangen am 14. Dezember 1965

Die saure Verseifung des Tetranitrils **1** führt zum Dinitril **2**. Aus **1** erhält man über die Zwischenprodukte **3a-d** Spiro[2.5]octan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) (**4a**). Der mit Diazomethan gebildete Tetramethylester **4b** wird mit LiAlH_4 zum Tetrol **4c** reduziert, das mit *p*-Toluolsulfochlorid 1'.5'-Di-tosyloxymethyl-spiro(cyclohexan-1.6'-[3]oxabicyclo[3.1.0]hexan) (**5**) liefert. — Das durch LiAlH_4 -Reduktion von Spiro[2.4]heptan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetramethylester (**7b**) erhaltene Tetrol **7c** wird in das Tetratosylat **7d** übergeführt. Durch Umsetzung mit wasserfreiem LiBr in absol. Aceton entsteht die Tetrabrommethyl-Verbindung **7e**, aus der beim Kochen mit Zinkstaub in wäßrig alkalisch/äthanol. Medium 1.1-Diisopropenyl-cyclopentan (**8**) gebildet wird. Die Konstitution von **5** bzw. **8** wird durch das IR-Spektrum bzw. durch IR- und NMR-Spektrum bestätigt.

Cyclopropan kann durch Reduktion von 1.3-Dibrom-propan mit Zink in wäßrigem Äthanol dargestellt werden. Diese Gustavson-Reaktion³⁾ wurde von Applequist, Fanta und Henrikson⁴⁾ modifiziert und hat durch die Übertragung auf Cycloalkane mit gem.-Bis-halogenmethyl-Gruppe einen erweiterten Anwendungsbereich gefunden. McGreer⁵⁾ erhielt aus 1.1-Bis-jodmethyl-cyclobutan Spirohexan, dessen Ausbeute Buchta und Merk²⁾ durch Verwendung des Brommethyl-Derivats auf 90% d. Th. steigern konnten.

Andere Beispiele sind die Darstellung des Spiro[2.4]heptans⁶⁾ aus 1.1-Bis-brommethyl-cyclopentan und des Spiro[2.5]octans⁷⁾ aus 1.1-Bis-brommethyl-cyclohexan. Auch spirocyclische Verbindungen mit anfangs- und endständiger gem.-Bis-brommethyl-Gruppe geben

^{*)} Herrn Professor Dr., Dr. h. c., Dr. E. h., Dr. h. c. C. Wurster zum 65. Geburtstag gewidmet.

¹⁾ VIII. Mitteilung: E. Buchta und W. Merk, Liebigs Ann. Chem. **694**, 1 (1966).

²⁾ Teil der Dissertation W. Merk, Univ. Erlangen-Nürnberg 1965.

³⁾ G. Gustavson, J. prakt. Chem. [2] **36**, 300 (1887).

⁴⁾ D. E. Applequist, G. F. Fanta und B. W. Henrikson, J. org. Chemistry **23**, 1715 (1958).

⁵⁾ D. E. McGreer, Canad. J. Chem. **38**, 1638 (1960) [C. A. **55**, 5367 (1961)].

⁶⁾ Ya. M. Slobodin und M. V. Blinova, [J. allg. Chem.] **24**, 621 (1954) [C. A. **49**, 5317 (1955)].

⁷⁾ R. W. Shortridge, R. A. Craig, K. W. Greenlee, J. M. Derfer und C. E. Boord, J. Amer. chem. Soc. **70**, 946 (1948).

die Gustavson-Reaktion, wie *Buchta* und *Merk*^{2,8)} gefunden haben. Aus 2.2.6.6-Tetra-brommethyl-spiro[3.3]heptan und 2.2.10.10-Tetra-brommethyl-trispiro[3.1.1.3.1.1]tridecan entstehen als Hauptprodukt Trispiro[2.1.1.2.1.1]undecan bzw. Pentaspiro[2.1.1.1.1.2.1.1.1.1.1]heptadecan, die von etwa 5–10% 7-Methylen-dispiro[2.1.4.1]decan bzw. 11-Methylen-tetraspiro[2.1.1.1.4.1.1.1]hexadecan begleitet werden.

Ziel unserer Untersuchungen waren die Synthesen des Trispiro[2.0.2.0.5.0]dodecans und des Trispiro[2.0.2.0.4.0]undecans. Der Abwandlung aller CN-Gruppen in den Ausgangsstoffen Spiro[2.5]octan- und Spiro[2.4]heptan-tetranitril-(1.1.2.2) (**1** bzw. **7a**) in CH₂Br-Gruppen sollte die Gustavson-Reaktion folgen.

In beiden Reihen erreichten wir nicht die gewünschten Endstufen. In der ersten scheiterten wir an der Darstellung des für die Fortführung der Synthese benötigten 1.1.2.2-Tetra-hydroxymethyl-spiro[2.5]octan-tetratosylats, und in der zweiten nimmt die Umsetzung des 1.1.2.2-Tetra-brommethyl-spiro[2.4]heptans (**7e**) mit Zink einen anderen Verlauf.

1'.5'-Di-tosyloxymethyl-spiro(cyclohexan-1.6'-[3]oxabicyclo[3.1.0]hexan)

Beim Versuch, die CN-Gruppen von **1** mit absol. äthanol. Schwefelsäure vollständig zu verseifen, isolierten wir eine Substanz, die nach Analyse, Schmelzpunkt und IR-Spektrum (CN-Bande⁹⁾ bei 2245 cm⁻¹) mit dem auf andere Weise¹⁰⁾ dargestellten 1'.5'-Dicyan-2'.4'-dioxo-spiro(cyclohexan-1.6'-[3]azabicyclo[3.1.0]hexan) (**2**) übereinstimmt. Zur gleichen Zeit beschrieben *Hart* und *Freeman*¹¹⁾ die Verseifung von **1** mit wäßrig-methanol. Kalilauge zu 1'-Carboxy-5'-carbamoyle-2'.4'-dioxo-spiro(cyclohexan-1.6'-[3]azabicyclo[3.1.0]hexan) (**3a**), dessen Veresterung mit Diazomethan zu **3b** und die in mehrstufiger Reaktionsfolge ablaufende Darstellung des Spiro[2.4]-heptan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetramethylesters (**7b**) aus dem Tetranitril **7a**. Ausgehend von **1** führten wir analoge Reaktionen durch. **3b** wurde mit wäßrig-methanol. Natronlauge zu 1'-Carboxy-5'-methylcarbamoyle-2'.4'-dioxo-spiro(cyclohexan-1.6'-[3]-azabicyclo[3.1.0]hexan) (**3c**) verseift, dieses mit Diazomethan zu **3d** verestert und daraus mit wäßrig-methanol. Natronlauge Spiro[2.5]octan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) (**4a**) erhalten, die mit Diazomethan den Tetramethylester **4b** lieferte.

Die LiAlH₄-Reduktion von **4b** ergibt das 1.1.2.2-Tetra-hydroxymethyl-spiro[2.5]-octan (**4c**). Es gelang uns nicht, daraus das Tetratosylat darzustellen.

Nach der üblichen Methode konnten wir kein Produkt isolieren; auch nicht durch Aufarbeitung der Reaktionsmischung nach 1/2 stdg. Stehenlassen in der Kälte.

Läßt man die beiden Komponenten unter Eis/NaCl-Kühlung bzw. bei -10° reagieren und gießt anschließend auf Eis/konz. Salzsäure, dann erhält man ein braunes Öl, aus dessen ätherischer Lösung während einiger Stunden farblose Kristalle aus-

8) Teil der Diplomarbeit *W. Merk*, Univ. Erlangen-Nürnberg 1963.

9) Vgl. *L. J. Bellamy*, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Verlag D. Steinkopff, Darmstadt 1955.

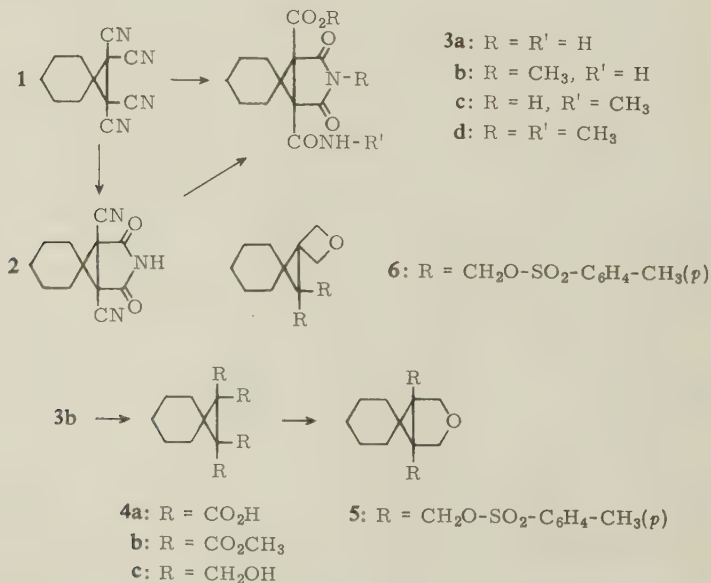
10) *S. F. Birch*, *W. H. Gough* und *G. A. R. Kon*, J. chem. Soc. [London] **119**, 1315 (1921).

11) *H. Hart* und *F. Freeman*, J. org. Chemistry **28**, 2063 (1963).

fallen, die nach dem Umkristallisieren aus Aceton bei 117° (Zers.) schmelzen. Die Analysenwerte (für C, H, S) und das ermittelte Molekulargewicht deuten darauf, daß nur zwei CH_2OH -Gruppen von **4c** tosyliert worden sind, und die beiden anderen einen cyclischen Äther gebildet haben. Aus der Literatur sind Beispiele bekannt, wonach bei der Veresterung von 1,4-Diolen mit *p*-Toluolsulfochlorid neben dem Ditosylat cyclische Äther entstehen.

So erhielten Alder und Roth¹²⁾ aus 2,3-Bis-hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptan ein Gemisch von Ditosylat und Tetrahydrofuran-Derivat. Buchta und Billenstein¹³⁾ haben kürzlich eine ähnliche Beobachtung gemacht: Das durch LiAlH_4 -Reduktion von Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester in absol. Tetrahydrofuran mit 84-proz. Ausbeute gebildete 1.1.2.2-Tetra-hydroxymethyl-cyclobutan liefert bei der Tosylierung in trockenem Pyridin ein Gemisch aus dem Tetratosylat (Schmp. $160-162^\circ$) und 1.5-Bis-hydroxymethyl-3-oxa-bicyclo-[3.2.0]heptan-ditosylat (Schmp. $117-118^\circ$), wobei das Verhältnis der beiden Verbindungen von den Reaktionsbedingungen abhängig ist.

Nimmt man bei der Veresterung von **4c** mit *p*-Toluolsulfochlorid einen ähnlichen Reaktionsverlauf an, dann ist die isolierte Substanz vom Schmp. 117° als 1'.5'-Ditosyloxymethyl-spiro(cyclohexan-1.6'-[3]oxabicyclo[3.1.0]hexan) (**5**) zu formulieren.



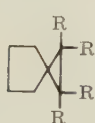
¹²⁾ K. Alder und W. Roth, Chem. Ber. **88**, 407 (1955), und zwar S. 416.

¹³⁾ E. Buchta und S. Billenstein, unveröffentlicht; briefliche Mitteilung (23. 9. 1965) von E. Buchta an die Deutsche Forschungsgemeinschaft.

Das IR-Spektrum²⁾ von **5** unterscheidet sich von dem des 1.1.2.2-Tetrahydroxy-methyl-spiro[2.4]heptan-tetratosylats (**7d**) durch eine Bande bei 1065 cm^{-1} , die der C—O—C-Valenzschwingung des Tetrahydrofuran-Rings bei 1076 cm^{-1} sehr nahe kommt⁹⁾. Wäre das Strukturisomere **6** entstanden, dann müßte eine Bande bei $970\text{--}980\text{ cm}^{-1}$ auftreten, die der C—O—C-Valenzschwingung des Oxetan-Rings zugeschrieben wird⁹⁾.

1.1-Diisopropenyl-cyclopentan

Zur Darstellung von 1.1.2.2-Tetra-tosyloxymethyl-spiro[2.4]heptan (**7d**) haben wir das Tetranitril **7a** nach Hart und Freeman¹¹⁾ in den Tetramethylester **7b** übergeführt, diesen mit LiAlH_4 in absol. Tetrahydrofuran zum Tetrol **7c** reduziert und, analog **4c**, tosyliert. Durch Kochen von **7d** mit LiBr in absol. Aceton entstand 1.1.2.2-Tetrabrommethyl-spiro[2.4]heptan (**7e**), das als Rohprodukt weiterverarbeitet wurde.



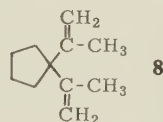
7a: R = CN

b: R = CO_2CH_3

c: R = CH_2OH

d: R = $\text{CH}_2\text{O}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3(p)$

e: R = CH_2Br



8

7e unterwarfen wir der modifizierten⁴⁾ Gustavson-Reaktion und erhielten nach dem Aufarbeiten eine farblose, Menthol-artig riechende Flüssigkeit vom $\text{Sdp.}_{75}\ 105^\circ$. Durch präparative Gaschromatographie²⁾ wurde ein Nebenprodukt (10% d. Th.) entfernt. Die analysenreine Substanz entfärbte Brom; sie muß mindestens eine Doppelbindung enthalten. Das IR-Spektrum²⁾ bestätigt⁹⁾ diese Annahme.

Als einzige Bande oberhalb von 3000 cm^{-1} findet man eine solche bei 3100 cm^{-1} , die einem asymmetrisch disubstituierten Olefin zugeordnet werden kann, das nur eine CH-Valenzschwingung bei $3075\text{--}3095\text{ cm}^{-1}$ zeigt. Die Banden zwischen 2865 und 2970 cm^{-1} sind wohl Valenzschwingungen von CH_2 - und CH_3 -Gruppen. Die Bande bei 1635 cm^{-1} liegt im Bereich der C=C-Valenzschwingung von $1620\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$, z. B. die des Isobutylen bei 1637 cm^{-1} . Die bei 1454 cm^{-1} gefundene Bande kann den CH_2 - und CH_3 -Deformationsschwingungen zwischen 1440 und 1460 cm^{-1} zugeordnet werden. Die bei 1375 cm^{-1} auftretende Bande ist charakteristisch für die symmetrische CH-Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppe bei $1370\text{--}1385\text{ cm}^{-1}$. Bei 890 cm^{-1} findet sich eine Bande, die charakteristisch ist für die =CH-Waggingschwingung asymmetrisch disubstituierter Olefine bei $887\text{--}892\text{ cm}^{-1}$; außerdem wird noch eine zugehörige Oberschwingung bei 1782 cm^{-1} gefunden.

Die Summe aller Banden spricht für eine Gruppierung $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$. Wir nehmen deshalb an, daß es sich bei der Substanz um das 1.1-Diisopropenyl-cyclopentan (**8**) handelt.

Die Konstitution wird durch das NMR-Spektrum¹⁴⁾ (Abb. 1) gesichert.

Es zeigt ein Multiplett im Bereich von $\delta = 1.4 - 1.8$ ppm, das sich den Cyclopentan-Protonen zuordnen läßt, überlagert von einer schwach gespaltenen Bande bei $\delta = 1.62$ ppm, deren Lage für Allyl-ständige Methyl-Protonen spricht. Bei $\delta = 4.79$ ppm findet sich ein dritter, ebenfalls nur schwach gespaltenen Peak, der $-CH_2$ -Protonen zugeordnet werden kann.

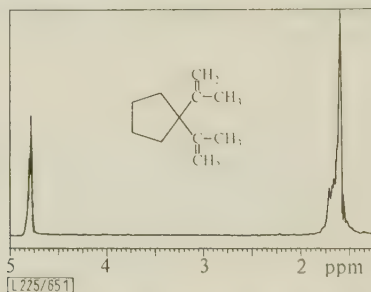


Abbildung 1. NMR-Spektrum von 1,1-Diisopropenyl-cyclopentan (8) in $CDCl_3$ Tetramethylsilan als Standard; 100 MHz.

Die Integration der Peaks ergibt für das Verhältnis von $-CH_2-$ zu $-CH_3-$ zu $=CH_2$ -Protonen den Wert 7:2. Da bei der Umsetzung von **7e** mit Zink nicht mit einer Veränderung des Cyclopentan-Rings zu rechnen ist, können 8 Cyclopentan-Protonen vorausgesetzt werden; es ergeben sich somit 2 $-CH_3-$ und 2 $-CH_2-$ Gruppen.

Die Bildung von **8** läßt sich als eine 1,4-Eliminierung unter Fragmentierung deuten, wie sie beispielsweise für die Umsetzung von 1,4-Dibrom-cyclohexan mit Zink in Dioxan zu Diallyl (über eine intermediäre Zink-organische Verbindung) beschrieben worden ist¹⁵⁾. Im vorliegenden Fall folgt der Fragmentierung die Reduktion von 2 CH_2Br -Gruppen.

Für die Unterstützung der Arbeit danken wir Herrn Prof. Dr. A. Steinhöfer, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

1'-5'-Dicyan-2',4'-dioxo-spiro(cyclohexan-1,6'-, 3,1-azabicyclo[3.1.0]hexan) (**2**). Ein Gemisch aus 5 g **1**¹⁶⁾, 250 ccm absol. Äthanol und 150 ccm konz. Schwefelsäure wird im Wasserbad 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird von nicht umgesetztem **1** (3.5 g) abgesaugt, das Filtrat mit der doppelten Menge Wasser versetzt, 3 mal mit Äther extrahiert, neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und der Äther abgezogen. Der Rückstand wird

¹⁴⁾ Zur Interpretation des Spektrums vgl. L. M. Jackson, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, Oxford 1959.

¹⁵⁾ C. A. Grob und W. Baumann, Helv. chim. Acta **38**, 594 (1955).

¹⁶⁾ S. Wideqvist, Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. B **20**, Nr. 4, 8 (1945) [C. A. **41**, 1621 (1947)].

mit heißem Benzol extrahiert und dann mehrmals aus 50-proz. Äthanol umkristallisiert. Man erhält 1 g (62 %, bez. auf umgesetztes **1**) farblose Nadeln vom Schmp. 232–233° (Lit.¹⁰ 233°).

$C_{12}H_{11}N_3O_2$ (229.2) Ber. C 62.87 H 4.84 N 18.33 Gef. C 62.90 H 4.92 N 18.51

I'-Carboxy-5'-methylcarbamoyl-2'-4'-dioxo-spiro(cyclohexan-1.6'-[3]azabicyclo[3.1.0]hexan) (**3c**). – Eine Lösung von 16 g **3b**¹¹) in 190 ccm Methanol und 135 ccm 10-proz. Natronlauge wird im Wasserbad 30 Min. unter Rückfluß gekocht und anschließend das Methanol entfernt (Rotationsverdampfer). Der Rückstand wird mit konz. Salzsäure angesäuert und der entstandene Niederschlag nach dem Abkühlen auf 0° abgesaugt. Aus Wasser erhält man 12.5 g (82 %) farblose Kristalle vom Schmp. 194° (Zers.).

$C_{13}H_{16}N_2O_5$ (280.3) Ber. C 55.71 H 5.75 N 10.00 Gef. C 55.54 H 5.69 N 10.17

I'-Methoxycarbonyl-5'-methylcarbamoyl-2'-4'-dioxo-N-methyl-spiro(cyclohexan-1.6'-[3]azabicyclo[3.1.0]hexan) (**3d**). – 12 g **3c** werden in 300 ccm Methanol gelöst, auf –10° abgekühlt und mit einer äther. Diazomethan-Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach 2 Stdn. ist die gelbe Farbe verschwunden; das Methanol wird abdestilliert und der Rückstand aus 80-proz. Methanol umkristallisiert. Ausbeute 11 g (83 %) farblose Kristalle vom Schmp. 148.5°.

$C_{15}H_{20}N_2O_5$ (308.3) Ber. C 58.43 H 6.54 N 9.09 Gef. C 58.42 H 6.53 N 9.14

Spiro[2.5]octan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2) (**4a**). – Eine Lösung von 11 g **3d** in 145 ccm Methanol und 95 ccm 10-proz. Natronlauge wird im Wasserbad 30 Min. unter Rückfluß gekocht und anschließend das Methanol entfernt (Rotationsverdampfer). Der Rückstand wird mit konz. Salzsäure angesäuert und 12 Stdn. mit Äther extrahiert (Kutscher-Steedel-Apparat). Von einer Probe des Extrakts wird der Äther abdestilliert; man erhält ein zähes, gelbliches Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Zur Weiterverarbeitung wird die äther. Lösung der Tetrasäure **4a** verwendet.

Spiro[2.5]octan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetramethylester (**4b**). – Die voranstehend beschriebene äther. Lösung von **4a** wird auf –10° abgekühlt und mit einer äther. Diazomethan-Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Anschließend wird der Äther abgezogen und der Rückstand aus 50-proz. Methanol umkristallisiert. Man erhält 9.5 g (78 %, bez. auf **3d**) Ester (Schmp. 114.5–117°), der, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel, lange, farblose Nadeln vom Schmp. 116.5–118° bildet.

$C_{16}H_{22}O_8$ (342.3) Ber. C 56.13 H 6.48 Gef. C 56.37 H 6.66

1.1.2.2-Tetra-hydroxymethyl-spiro[2.5]octan (**4c**). – In einem 500-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit $CaCl_2$ -Rohr) läßt man zu 6 g gepulvertem $LiAlH_4$ in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran unter Rühren eine Lösung von 9.5 g **4b** in 150 ccm absol. Tetrahydrofuran tropfen und kocht anschließend 6 Stdn. unter Rückfluß. Dann wird mit Eis/ $NaCl$ gekühlt und nacheinander vorsichtig mit 20 ccm Wasser, 20 ccm 15-proz. Natronlauge und 60 ccm Wasser versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit der Mutterlauge 12 Stdn. extrahiert (Sohxhlet). Man destilliert das Tetrahydrofuran ab und kristallisiert den Rückstand mehrmals aus Benzol um; Ausbeute 4 g (63 %) farblose Blättchen vom Schmp. 109–111°.

$C_{12}H_{22}O_4$ (230.3) Ber. C 62.58 H 9.63 Gef. C 62.75 H 9.75

1'.5'-Di-tosyloxymethyl-spiro(cyclohexan-1.6'-[3]oxabicyclo[3.1.0]hexan) (5). — In einem 100-ccm-Zweihalskolben (Rührer und CaCl_2 -Rohr) werden 0.8 g **4c** in 30 ccm trockenem *Pyridin* gelöst; man kühlt mit Eis/ NaCl und gibt unter Rühren 3.2 g *p-Toluolsulfochlorid* zu. Nach 2stdg. Rühren läßt man 20 Stdn. bei -10° stehen, gibt den Ansatz unter Rühren zu 50 ccm konz. Salzsäure + 50 g Eis und extrahiert das ausgeschiedene braune Öl 3 mal mit je 20 ccm Äther. Nach einigen Stdn. scheiden sich aus der äther. Lösung Kristalle ab, die mehrmals aus Aceton umkristallisiert werden. Ausbeute 0.18 g (10%) farblose Nadeln, die sich ab 105° zersetzen. Bei raschem Erhitzen liegt der Schmp. bei 117° (Zers.).

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_7\text{S}_2$ (520.5) Ber. C 59.99 H 6.20 S 12.29

Gef. 60.17 6.30 11.87 Mol.-Gew. 518.1

1.1.2.2-Tetra-hydroxymethyl-spiro[2.4]heptan (7c). — Zu 25 g gepulvertem LiAlH_4 in 500 ccm absol. Tetrahydrofuran läßt man unter Rühren die Lösung von 31 g **7b**¹¹⁾ in 400 ccm absol. Tetrahydrofuran tropfen und kocht 4 Stdn. unter Rückfluß. Man arbeitet analog **4c** auf und erhält nach dem Umkristallisieren aus Aceton 14.5 g (71%) farblose Kristalle vom Schmp. $120-123^\circ$, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel bei $123-124^\circ$ schmelzen.

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (216.3) Ber. C 61.09 H 9.32 Gef. C 61.18 H 9.28

Tetratosylat 7d: 5 g **7c** werden in 100 ccm trockenem *Pyridin* gelöst und, nach Eis/ NaCl -Kühlung, unter Rühren portionsweise mit 26 g *p-Toluolsulfochlorid* versetzt. Nach 2stdg. Rühren läßt man 18 Stdn. bei -10° stehen. Man arbeitet analog **5** auf, extrahiert das abgeschiedene Öl mehrmals mit insgesamt 300 ccm Äther und engt nach beginnender Abscheidung von Kristallen auf etwa 100 ccm ein. Nach 12 Stdn. saugt man ab und kristallisiert aus Äthanol um. Ausbeute 7 g (36%) farblose Kristalle vom Schmp. 132° (Zers.).

$\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{O}_{12}\text{S}_4$ (833.1) Ber. C 56.22 H 5.33 S 15.40 Gef. C 56.36 H 5.24 S 15.16

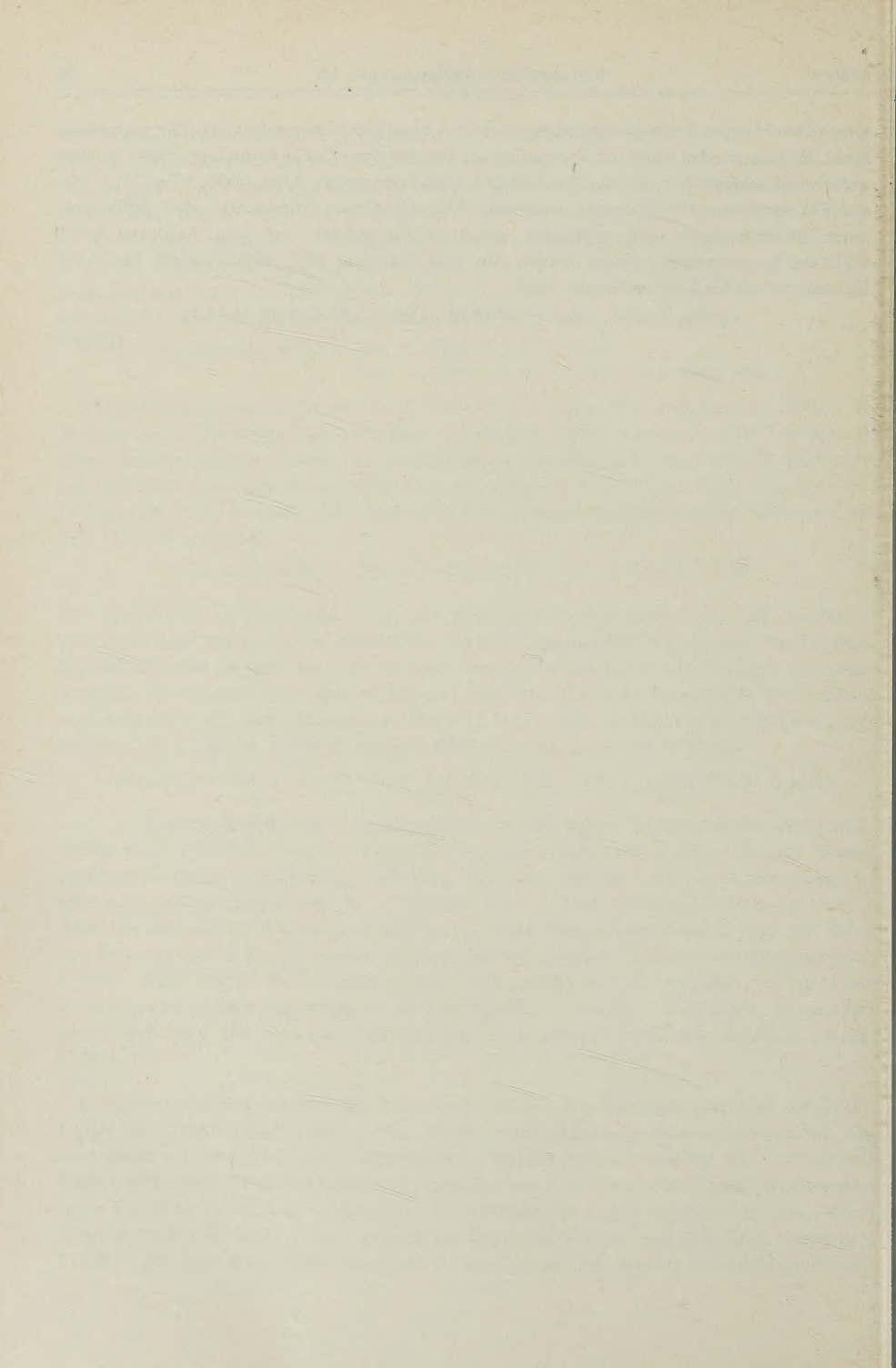
1.1.2.2-Tetra-brommethyl-spiro[2.4]heptan (7e). — In einem 1-l-Rundkolben (Rückflußkühler und CaCl_2 -Rohr) werden 13 g **7d** und 7 g wasserfreies LiBr in 400 ccm absol. Aceton gelöst und 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird vom Lithiumtosylat abgesaugt und das Filtrat mit 500 ccm Wasser versetzt. Man trennt die Tetrabrom-Verbindung, die schwerer als Wasser ist, ab und schüttelt die Wasser/Aceton-Phase 3 mal mit Äther aus. Die organischen Phasen werden vereinigt, über CaCl_2 getrocknet und vom Lösungsmittel, zuletzt i. Vak., befreit. Das verbliebene bräunliche, zähflüssige Öl (8 g) läßt sich nicht zur Kristallisation bringen und wegen seiner Zersetzlichkeit auch nicht destillieren; es wird roh weiterverarbeitet. Die aus dem Lithiumtosylat (9 g) indirekt berechnete Ausbeute beträgt 82% d. Th.

1.1-Diisopropenyl-cyclopentan (8). — In einem 250-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter) werden 16 g *Dinatrium-dihydrogen-äthylendiamintetraacetat* und die Lösung von 5.6 g NaOH in 20 ccm Wasser + 40 ccm Äthanol vereinigt. Man erhitzt zum Sieden, gibt unter kräftigem Rühren 4.5 g analysereinen Zink-Staub und anschließend tropfenweise 8 g rohes **7e** zu. Zur vollständigen Einbringung des öligen **7e** spült man mit 16 ccm Äthanol nach und kocht dann 1 Stde. unter kräftigem Rühren und Rückfluß. Nach dem Erkalten gibt man etwas Äther zu, filtriert vom Zink ab und versetzt mit 200 ccm Wasser.

Die wäbr.-äthanol. Lösung wird abgetrennt und 4 mal mit Äther extrahiert. Die vereinigten äther. Phasen werden 2 mal mit Wasser gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Man erhält 1.7 g (73 %, bez. auf **7d**) farblose, Menthol-artig riechende Flüssigkeit vom Sdp._{85} 105° . Zur Entfernung eines Nebenprodukts wird präparativ gaschromatographisch mit dem Autoprep A-700 (Wilkens Instruments) getrennt, wobei eine 6-m-Säule mit 30% Silikongummi SE 30 auf Chromosorb P bei 130° verwendet wird.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}$ (150.3) Ber. C 87.92 H 12.08 Gef. C 87.49 H 12.04

[225/65]



L e b e n s l a u f

Ich wurde am 12. November 1938 als Sohn des Kaufmanns Ludwig Merk und seiner Ehefrau Grete geb. Simader in Nürnberg geboren. Nach vierjähriger Volksschulzeit besuchte ich das Realgymnasium Nürnberg, an dem ich im Juni 1957 die Reifeprüfung ablegte. Im Wintersemester 1957/58 begann ich das Chemiestudium an der Universität Erlangen-Nürnberg, wo ich am 8. November 1960 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und am 26. Juni 1962 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ablegte.

